

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY**

**As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.**

**WEST**

Generate Collection

Print

JP 55-65217

L12: Entry 15 of 17

File: DWPI

May 16, 1980

DERWENT-ACC-NO: 1980-45750C

DERWENT-WEEK: 198026

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Heat-resistant resin for impregnation and casting - contains maleimide cpd., epoxy! resin, hardener and photosensitiser

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

MITSUBISHI ELECTRIC CORP

CODE

MITQ

PRIORITY-DATA: 1978JP-0139619 (November 10, 1978)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 55065217 A

May 16, 1980

000

JP 84002445 B

January 18, 1984

000

irradiation

INT-CL (IPC): C08G 59/40; C08G 73/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55065217A

BASIC-ABSTRACT:

Ther esins are produced by irradiating the compsns. comprising (1) at least one maleimide cpd. of formula (I) or (II), (2) epoxy resins, (3) epoxy resin hardeners, and (4) photosensitisers with light and thereby semi-curing them. Then the compsns. are heat cured. In the formulae, R1 is divalent organic gp. contg. at least 2C; R2 is H or alkyl; and n is 0.5-5. The heat-resistance of the epoxy resins is improved. They are used for impregnation and casting without leakage of resin.

Component (1) includes e.g. N,N'-(methylenedi-p-phenylene)dimalimide, N,N'-2,4-tolylenedimalimide, poly(phenylmethylene)polymaleimide.

Component (3) includes e.g. phthalic anhydride, pyromellitic anhydride, cobaltacetyl acetate. The quantity of component (1) used is 5-200 pts. wt. to 100 pts. wt. of components (2) and (3).

Component (4) constitutes 0.05-10 wt.% of component (1). Component (4) includes e.g. anthraquinone or benzophenone.

TITLE-TERMS: HEAT RESISTANCE RESIN IMPREGNATE CAST CONTAIN MALEIMIDE COMPOUND  
POLYEPOXIDE RESIN HARDEN PHOTSENSITISER

DERWENT-CLASS: A21 A26 A85

CPI-CODES: A02-A09; A04-A03; A04-B; A04-F06A; A05-A01B; A07-A04A; A08-D01; A09-A01A; A10-B06; A11-C02B;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0031 0032 0114 0218 0224 0226 0229 1212 1213 1233 1234 1282 1285 2016 2020 2066 2068 2079 2102 2194  
2198 2287 2299 2300 2419 2441 2493 2600 2718

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—65217

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 59/40

識別記号

庁内整理番号  
2102—4 J

④公開 昭和55年(1980)5月16日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ⑭耐熱性樹脂の製造法

①特 願 昭53—139619

②出 願 昭53(1978)11月10日

⑦発 明 者 不可三晃

尼崎市南清水字中野80番地三菱  
電機株式会社中央研究所内

⑦発 明 者 江藤昌平

尼崎市南清水字中野80番地三菱

電機株式会社中央研究所内

⑦発 明 者 中島博行

尼崎市南清水字中野80番地三菱

電機株式会社中央研究所内

⑦出 願 人 三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目2  
番3号

⑦代 理 人 弁理士 葛野信一 外1名

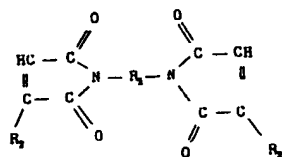
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

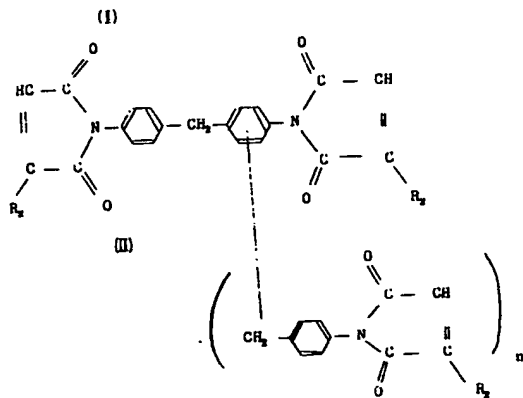
耐熱性樹脂の製造法

## 2. 特許請求の範囲

一般式



および



(1)

(2)

(式中R<sub>1</sub>は少なくとも2個の炭素原子を有する2価の有機基、R<sub>2</sub>は水素またはアルキル基を示し、nは平均して0.5から5までの数を示す)で表わされるマレイミド化合物の少なくとも一つと、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤および増感剤から成る組成物を光照射することにより、半硬化状態にした後、加熱硬化することを特徴とする耐熱性樹脂の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性樹脂の製造法に関するものであり、マレイミド化合物、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤および増感剤から成る組成物を光照射することにより半硬化状態にした後、加熱硬化することを特徴とする耐熱性樹脂の製造法に関するものである。

エポキシ化合物は、アミノ基、カルボン酸無水物等のエポキシ基と反応する基を有する硬化剤と混合し、そのエポキシ基とこれらの官能基を反応させ樹脂組成物を得る方法により電気的性質、寸法安定性、耐薬品性等ですぐれた性質

を有する樹脂となり、広い分野で用いられている。しかし、耐熱性という点では必ずしも十分ではない。

エポキシ樹脂の耐熱性の改良として、エポキシ樹脂にマレイミド化合物を加えるという方法（特公昭一49-12600）等があるが、この組成物は確かに耐熱性は良好であるが、硬化を行なうとき、高温にした場合、樹脂の粘度が低下し、硬化までの間に樹脂モレがおこり、樹脂層がうすくなること、内部に空隙を生じることなどが起こり、特に電気的性質に悪い影響を与え、例えば $\Delta\epsilon$ 値が大となつたり、コロナ発生量の増大、コロナ発生開始電圧の低下、等が起こり、絶縁組織として使用不能になる場合もある。発明者らは、これらの点、すなわちエポキシ樹脂の耐熱性を上げること、および含浸、注形時に樹脂モレの少ないプロセスによることを達成すべく鋭意努力した結果、本発明に到達した。

本発明は、マレイミド化合物とエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤および増感剤から成る組成

物を光照射することにより、半硬化状態にした後、加熱硬化することにより耐熱性樹脂を与えるものである。

マレイミド化合物が光重合することはすでに知られている。また、マレイミド化合物の重合体が非常に高い耐熱性を示すことも、フランス特許1455514号でN,N'-ジ置換マレイミドマレイミドを単独で加熱重合させ、三次元ポリイミドをつくることが示される等明らかとなつている。

本発明においては、組成物中のマレイミド化合物が増感剤の存在下に低温で光照射されることにより重合し、三次元架橋により網目構造を形成し、半硬化状態となり、その後加熱硬化することによりエポキシ樹脂の硬化、マレイミド化合物の反応の進行が行なわれ完全硬化し、耐熱性の高い硬化物を与えるものである。

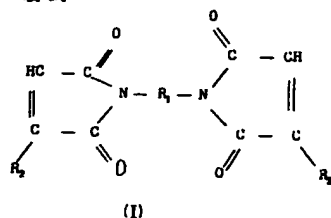
本発明の方法によれば、含浸後光照射することにより、モレのない含浸状態とすることができ、金型レスの注形も可能になる。

(3)

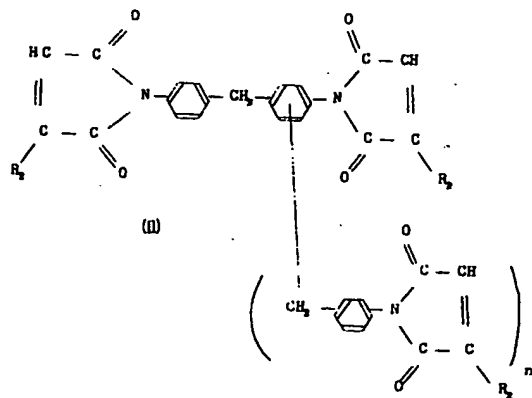
(4)

本発明に用いることのできるマレイミド化合物としては、

一般式



および



(5)

(6)

（式中、 $\text{R}_1$ は少なくとも2個の炭素原子を有する2価の有機基、 $\text{R}_2$ は水素またはアルキル基、 $n$ は平均して0.5から5までの数を示す）で表わされるマレイミド化合物が用いられる。

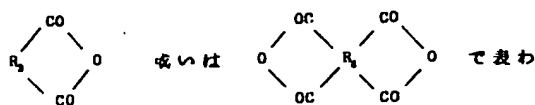
一般式(I)で表わされるマレイミド化合物として、N,N'-(メチレンジー-p-フェニレン)ジマレイミド、N,N'-(オキシジ- $\alpha$ -フェニレン)ジマレイミド、N,N'- $\alpha$ -フェニレンジマレイミド、N,N'-p-フェニレンジマレイミド、N,N'-2,4-トリレンジマレイミド、N,N'-2,6-トリレンジマレイミド、N,N'-(スルホンジ- $\alpha$ -フェニレン)ジマレイミド、N,N'-(スルホンジ- $\alpha$ -フェニレン)ジマレイミド、N,N'- $\alpha$ -キシリレンジマレイミド、N,N'-p-キシリレンジマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンジマレイミド等があり、一般式(II)で表わされるポリ(フェニルメチレン)ポリマレイミドがある。

また、本発明に用いることのできるエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールAジグ

リシジルエーテルタイプのエピコート 828, 834, 1001, 1004, (シエル社)、GY-260 (チバ社) など、ノボラックタイプの DEN438 (ダウ社)、さらに脂環族タイプのチツソノツクス 221, 289 (チツソ社) 等がある。

また、本発明に用いることのできる硬化剤は、

一般式



される。

(ここで、 $\text{R}_2$ は脂肪族、芳香族、脂環族ジカルボン酸残基、 $\text{R}_1$ は脂肪族、芳香族、脂環族テトラカルボン酸残基を表わす)。酸無水物、例えば、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルナジック酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水ブタンテトラカルボン酸等或いは、トリクレジルポレート、コバルトアセ

(7)

が適当である。重合性の低いモノマーに対しては、増感剤の使用量を増加させることにより重合反応を促進させることができる。

本発明は上に示した組成物を被覆成体或いは、注形体に処理後、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯等により光照射を行ない、半硬化状態とした後、加熱硬化することにより達成せられる。

以下に実施例をもつて本発明の方法を具体的に説明する。

#### 実施例 1.

[エピコート 828] 47重量部、ポリ(フェニルメチレン)ポリマレイミド 15重量部、メチルテトラヒドロフタル酸無水物 37 重量部、[DMP-30] 0.2 重量部、増感剤としてベンゾイン 0.5 重量部を加えた組成物を、300 W 写真電灯にて光照射を行なった。20 分後では、表面指触乾燥状態となり、半硬化状態となつていることが確かめられた。その後 150℃ に昇温し、10 時間、200℃ で 5 時間硬化させ硬化物とした。この間

(9)

チルアセトネート、ジンクアセチルアセトネート、ジンクオクチレート、スタニツクオクチレート、トリエタノールアミンチタネート等の金属塩、金属キレート化合物、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{PF}_5$ 等のルイス酸とアミンの錯体、フェロセン等の金属オレフィン化合物等であり、これらは必要に応じて混合して使用することができる。

本発明は、上に示されたエポキシ樹脂と硬化剤の混合物 100 重量部に対しマレイミド化合物 5 ~ 200 重量部を配合することが望ましい。エポキシ樹脂と硬化剤の混合物に対するマレイミド化合物の量が 5 重量部より少ない配合では十分な耐熱性が得られず、200 重量部を超える配合では、耐熱性は向上するが、機械強度が低下する。

また、増感剤としては、多核キノン類(例えば、アントラキノン、ノークロルアントラキノン等)ベンゾイン類、ベンゾフェノン、アゾビスイソブチロニトリル等が用いられ、その配合量はマレイミド化合物に対し、0.05 ~ 10 重量%

(8)

に樹脂のタレ落ちはほとんど認められず、光照射効果が明らかであつた。

400 mm × 3.2 mm × 6.5 mm の銅素線にテトロンフィルムをラップしさらにガラステープを巻いたテストバーに樹脂を含浸後上の硬化プロセスにより硬化させたが樹脂のタレ落ちはなかつた。また、誘電損失  $\tan \delta$  は 25℃ 1KV で 0.1%、200℃ 1KV で 30%、 $\Delta \tan \delta$  1KV-3KV は 0.3% と非常に安定した値を示し、コロナ発生数も  $10^{-10}$  クーロンにおいて、 $0.90 \times 10^3$  個/秒と少なく、コロナ開始電圧は 3.0 KV と高い値を示し、電気的に良好な性質を示した。さらにこの樹脂単体における機械特性で、25℃ の測定で曲げ強度 145 kg/cm<sup>2</sup>、240℃ 500 時間劣化後の曲げ強度も 101 kg/cm<sup>2</sup> 保持しすぐれた熱安定性、機械特性を示した。

#### 実施例 2

[エピコート 828] 10 重量部、[DEN 438] 10 重量部、[チツソノツクス 221] 5 重量部、ヘキサヒドロフタル酸無水物 20 重量部、N,N'-(メチレンジー p-フェニレン)ジマレイ

(10)

ミド、10 重量部、ポリ(フェニルメチレン)ポリマレイミド 40 重量部増感剤としてベンゾインエチルエーテル 0.5 重量部を加え組成物とした。この組成物をガラスクロスに含浸し 100 W 高圧水銀灯で 30 分間照射を行なった。その後 150℃で 10 時間、180℃で 10 時間加熱し、後硬化を行なった。この間において樹脂のタレ落ちはなく、光照射による効果が認められた。この樹脂硬化物は、25℃において 14.0 kg/cm<sup>2</sup> の曲げ強度を示し、240℃、500 時間空気中で劣化後、10.5 kg/cm<sup>2</sup> の曲げ強度を示した。

実施例 1. と同様のテストバーによる結果では  $\tan \delta$  値 25℃ 1KV で 0.20 %、200℃ 3.0 % であり、 $\Delta \tan \delta$  1KV-3KV は 0.30 % を示し、コロナ特性でも実施例 1. とほぼ同等な良好な性質を示した。

#### 実施例 3.

[エピコート 828] 60 重量部、メチルテトラヒドロフタル酸無水物 40 重量部、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール 1 重量部、N,N'- (オキシジープ-フェニレン)ジマレイミ

曲げ強度を示し、240℃で 500 時間空気中で劣化後、9.2 kg/cm<sup>2</sup> の曲げ強度を示した。

実施例 1. と同様のテストバーによる結果では  $\tan \delta$  値は 25℃ 1KV で 0.25 %、200℃で 4.5 %、 $\Delta \tan \delta$  値 1KV-3KV は 0.60 % を示し、コロナ特性も実施例 1. とほぼ同等で良好な値を示した。

実施例 1. ~ 実施例 4. まで共に良好な、熱安定性、機械特性、電気特性を示した。

次に比較例を示す。

#### 比較例 1.

実施例 1. の組成と対応する [エピコート 828] 47 重量部、ポリフェニルメチレンポリマレイミド 15 重量部、メチルテトラヒドロフタル酸無水物 37 重量部、[DMP-30] 0.2 重量部から成る組成物を実施例 1. と同様なテストバーに含浸し 150℃で 10 時間、200℃で 5 時間静置硬化した。テストバー一本当りの樹脂のモレ量は 10% であり、 $\tan \delta$  値は 25℃ 1KV で 0.15 %、200℃ 1KV で 3.0 % であつたが  $\Delta \tan \delta$  1KV-3KV は 5.0 % と非常に高い値を示し、さらにコロナ発生数は、 $10^{-10}$  クー

特開 昭 55-65217(4)

ド 5 重量部、増感剤として、ノークロルアントラキノ 0.8 重量部を加え組成物とした。この組成物を実施例 2. と同様な方法で硬化させ、この間の樹脂のタレ落ちはなかつた。

この硬化樹脂の特性は、25℃で 14.5 kg/cm<sup>2</sup> の曲げ強度を示し、240℃、5 時間空気中で劣化後、9.2 kg/cm<sup>2</sup> の曲げ強度を示した。実施例と同様のテストバーによる結果、 $\tan \delta$  値は 25℃ 1KV で 0.1 %、200℃で 4.5 % を示し、 $\Delta \tan \delta$  1KV-3KV は 0.50 % を示し、またコロナ特性も実施例 1. とほぼ同等で良好な性質を示した。

#### 実施例 4.

[エピコート 828] 65 重量部にポリ(フェニルメチレン)ポリマレイミド 35 重量部、トリクレジルポレート 0.5 重量部、トリエタノールアミンタネート 0.5 重量部、さらに増感剤としてアントラキノ 10 重量部を加え組成物とした。この組成物を実施例 1. と同様な方法で硬化を行なった。この間に樹脂のタレ落ちはなかつた。

この樹脂硬化物は、25℃において 15.0 kg/cm<sup>2</sup> の

ロンにおいて  $250 \times 10^8$  個/秒、コロナ開始電圧は 1.38 KV を示し実施例 1. の樹脂と比較し、ワニスのモレによる電気特性の低下が顕著であつた。

代理人 葛野 信一 (外 1 名)

手続補正書(自発)  
昭和54年3月23日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭 55-189619 号

2. 発明の名称

耐熱性樹脂の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
住所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
名称(601) 三菱電機株式会社  
代表者 進 藤 貞 和

4. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
氏名(6699) 三菱電機株式会社内  
弁理士 葛 野 信 一  
(連絡先 03(435)609543 特許部)

(1) 特許庁  
54.3.26

5. 補正の対象  
明細書の発明の詳細な説明の欄  
6. 補正の内容  
明細書をつぎのとおり訂正する。

ページ	行	訂 正 前	訂 正 後
8	17	ノークロル	1-クロル
12	1	ノークロル	1-クロル

(2) 以上